

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348500

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl. C09D 7/12
B01D 19/04
B41J 2/01
C09D 11/00
D21H 21/12
// B01F 17/42

(21)Application number : 2001-123333

(71)Applicant : NISSHIN CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2001

(72)Inventor : MIZUSAKI TORU
SHINOHARA HIDEICHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001079736 Priority date : 21.03.2001 Priority country : JP

(54) WATER-SOLUBLE SURFACTANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-soluble surfactant composition which, because giving a low contact angle immediately after being dropped and besides a low dynamic surface tension, exhibits wetting property, permeability and antifoaming property for base materials when added in inks and can meet high speed printing and high speed coating, and which also complies with environmental issues.

SOLUTION: The composition contains (A) 30-80 wt.% of one or more selected from acetylene glycol or its ethoxylated product and (B) 20-70 wt.% of one or more of polyoxyalkylene alkylethers having a HLB of 8-18 represented by formula (3) $R_3O(C_2H_4O)_w(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_y(C_3H_6O)_zH$ (3) [wherein R_3 is a 1-20C alkyl, w is an integer of 1-20, and x , y , and z are zero or an integer of 1-20]. Its 0.1 wt.% aqueous solution has a contact angle of $\leq 40^\circ$ at 30 seconds after being dropped and a dynamic surface tension of each ≤ 50 mN/m at 1 Hz and 10 Hz.

(19)日本国特許庁（J P）(12)公 開 特 許 公 報（A）(11)特許出願公開番号
特開2002-348500
（P2002-348500A）
(43)公開日 平成14年12月 4 日(2002.12. 4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z 2 C 0 5 6
B 0 1 D 19/04		B 0 1 D 19/04	B 4 D 0 1 1
B 4 1 J 2/01		C 0 9 D 11/00	4 D 0 7 7
C 0 9 D 11/00		D 2 1 H 21/12	4 J 0 3 8
D 2 1 H 21/12		B 0 1 F 17/42	4 J 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数1 O L （全 8 頁） 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-123333(P2001-123333)	(71)出願人	000226666 日信化学工業株式会社 福井県武生市北府2丁目17番33号
(22)出願日	平成13年4月20日(2001. 4. 20)	(72)発明者	水崎 透 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-79736(P2001-79736)	(72)発明者	篠原 秀一郎 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
(32)優先日	平成13年3月21日(2001. 3. 21)	(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
(33)優先権主張国	日本（J P）		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 水溶性界面活性剤組成物

(57)【要約】
【解決手段】 (A) アセチレングリコール又はそのエトキシシル化体から選ばれる1種又は2種以上
R³O(C₂H₅O)_w(C₃H₆O)_x(C₂H₄O)_y(C₃H₆O)_zH (3)
(式中、R³は炭素数1～20のアルキル基、wは1～20の正数、x、y、zは0又は1～20の正数である。)で表されるHLBが8～18のポリオキシアルキレンアルキルエーテルの1種又は2種以上
20～70重量%を含有し、その0.1重量%水溶液の滴下30秒後の接触角が40度以下、1Hz及び10Hz時の動的表面張

* 30～80重量%
(B) 下記式(3)
力がそれぞれ50mN/m以下である水溶性界面活性剤組成物。
【効果】 本発明の水溶性界面活性剤組成物は、滴下直後の接触角が低く、動的表面張力も低いため、インクなどに添加した際、基材への濡れ性、浸透性及び消泡性を発揮し、高速印刷及び高速塗工にも対応でき、しかも環境問題にも適合した優れた界面活性剤組成物である。

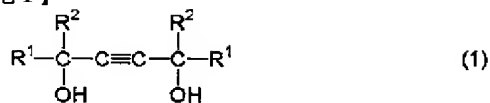
1

2

【特許請求の範囲】

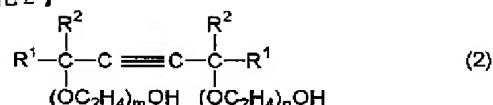
【請求項 1】 (A) 下記式 (1)

【化 1】



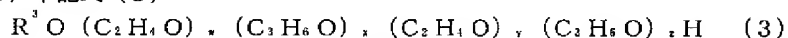
* す。) で表されるアセチレングリコール及び下記式 (2)

【化 2】

(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示す *)(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 m 及び n はそれぞれ 0 . 5～2.5 の正数であり、 $m+n$ は 1～4.0 である。)

で表されるアセチレングリコールのエトキシ化体から選ばれる 1 種又は 2 種以上 30～80 重量%

(B) 下記式 (3)

(式中、 R^3 は炭素数 1～20 のアルキル基、 w は 1～20 の正数、 x 、 y 、 z は 0 又は 1～20 の正数である。)

で表される HLB が 8～18 のポリオキシアルキレンアルキルエーテルの 1 種又は 2 種以上 20～70 重量%

を含有し、その 0.1 重量%水溶液の滴下 30 秒後の接触角が 40 度以下、1 Hz 及び 10 Hz 時の動的表面張力がそれぞれ 50 mN/m 以下であることを特徴とする水溶性界面活性剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水溶性界面活性剤組成物に関するものであり、特に、インキや紙コート剤などに配合した場合、動的表面張力が低いため優れた濡れ性、浸透性、消泡性を発揮し、高速印刷及び高速塗工にも対応でき、さらに近年の環境問題にも適合した水溶性界面活性剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、パソコンなどの OA 機器用のプリンターに水性インキを用いた記録方式が使われる比率が高まっており、それに伴ってインキの需要も拡大しつつあるが、その一方でプリントの品位、彩度、外観、画像をさらに良くするために、より高度な特性を持つインキが要求されるようになってきた。

【0003】また、印刷業界や製紙業界においても、生産性向上に伴う高速化への対応が余儀なくされており、高速印刷や高速塗工に対応したインキや紙コート剤の性能向上が要求されている。

【0004】このような背景から、インキや水性塗料業界においては、基材に対する濡潤化、浸透性付与のため優れた表面張力低下能を付与する界面活性剤を必要としている。界面活性剤を選択する場合、系が静的状態にある時には静的表面張力が優れていることが、また、前述の生産性向上による印刷スピードアップの必要性からの高速度使用時には動的表面張力の指標が非常に重要になっている。

【0005】2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシノー-4, 7-ジオール及びそのエトキシ化体のようなアセチレングリコール系界面活性剤は、この静的表面張力と動的表面張力の低下能とバランスが良くとれており、従来の非イオン及び陰イオン性界面活性剤のマイナス点をほとんど有していないこと、しかも消泡性も有することから、インキ、塗料用の湿潤剤、分散助剤などとして使用されてきた。

【0006】しかし、アセチレングリコール系界面活性剤は、水への溶解性が低い、あるいは常温で固体などの問題点を有するため、ポリエチレングリコールやポリオキシエチレノニルフェニルエーテルなどを可溶化剤として併用し、水性インキなどに添加した際の自己乳化性を付与していた。

【0007】特開 2000-290549 号公報では、水性インキ用としてアセチレングリコール系界面活性剤にポリエチレングリコールなどを併用した例が記載されているが、両者を予め溶解したり分散させるなどの手法を用いないと可溶化剤として使用したポリエチレングリコールが水に抽出され、アセチレングリコール系界面活性剤の凝集物が発生するなどの問題を有していた。

【0008】そして、近年の環境問題から、PRT 対策物質、環境ホルモン含有物質の使用が危惧されており、法的な規制が厳しくなりつつあるが、このような情勢の中、環境対応した界面活性剤の要求が多くなり、各社からポリオキシエチレノニルフェニルエーテルの代替品が提供されている。

【0009】しかし、これらの代替品は、静的な表面張力は同じであっても、動的表面張力に大きく影響するものや接触角が高くなるものが存在し、アセチレングリコール系界面活性剤の可溶化剤として配合した時、必ずしも従来品と同じような性能が得られなかった。

【0010】本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、低い動的表面張力を有するため、優れた濡れ性、浸透性、消泡性を発揮し、高速印刷にも対応でき、さらに水への溶解性や環境問題にも配慮した水溶性界面活性剤組成物を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、アセチレングリコール系界面活性剤と特定HLBの範囲にあるポリオキシアルキレンアルキルエーテルの配合物を用いることにより、インキや紙コート剤などの添加剤として使用した場合に、低い動的表面張力による優れた濡れ性、浸透性、消泡性を有し、しかも環境問題にも適合するため、上述した従来の問題点を解決し得ることを知見し、本発明をなすに至った。

*

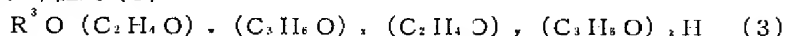
(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 m 及び n はそれぞれ 0.5～2.5 の正数であり、 $m+n$ は 1～4.0 である。)

で表されるアセチレングリコールのエトキシ化体から選ばれる 1 種又は 2 種以上

【0014】

20

(B) 下記式 (3)



(式中、 R^3 は炭素数 1～20 のアルキル基、 w は 1～20 の正数、 x 、 y 、 z は 0 又は 1～20 の正数である。)

で表される HLB が 8～18 のポリオキシアルキレンアルキルエーテルの 1 種又は 2 種以上

20～70 重量%

を含有し、その 0.1 重量%水溶液の滴下 30 秒後の接触角が 40 度以下、1 Hz 及び 10 Hz 時の動的表面張力がそれぞれ 50 mN/m 以下であることを特徴とする水溶性界面活性剤組成物を提供する。

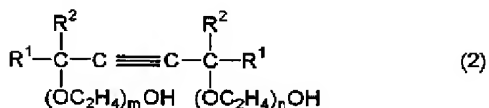
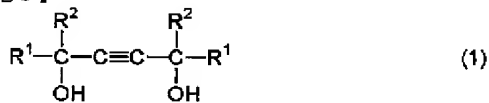
【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0016】本発明の水溶性界面活性剤組成物の成分

(A) は、上述したように、下記式 (1) で示されるアセチレングリコール及び下記式 (2) で示されるアセチレングリコールのエトキシ化体から選ばれる 1 種又は 2 種以上のアセチレングリコール類である。

【0017】

【化 5】

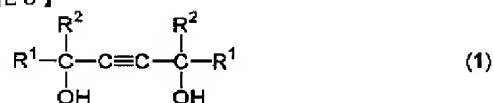


(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示し、 m 及び n はそれぞれ 0.5～2.5 の正数であり、 $m+n$ は 1～4.0 である。)

【0018】上記式 (1) のアセチレングリコールとしては、例えば、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-

* 【0012】即ち、本発明は、(A) 下記式 (1)

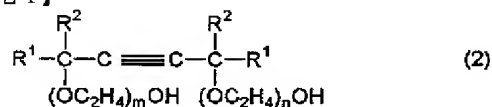
【化 3】



(式中、 R^1 及び R^2 は炭素数 1～5 のアルキル基を示す。) で表されるアセチレングリコール及び下記式 (2)

【0013】

【化 4】



30

ドデシン-5, 8-ジオール、5, 8-ジメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、4, 7-ジメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、8-ヘキサデシン-7, 10-ジオール、7-テトラデシン-6, 9-ジオール、2, 3, 6, 7-テトラメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 6-ジエチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール等を挙げることができ、式 (2) のアセチレングリコールのエトキシ化体としては、上記アセチレングリコールのエチレンオキサイド誘導体を挙げることができ、そのアセチレングリコール中のエチレンオキサイド単位の付加モル数は各 0.5～2.5 モルであり、総数は 1～4.0 モルである。エチレンオキサイドの付加モル数が 4.0 モルを超えた場合、静的及び動的表面張力が大きくなり、濡れ剤としての効果がなくなる。

【0019】これらのアセチレングリコール類〔成分 (A)〕は、その 1 種を単独で又は 2 種以上を混合して使用することができ、本発明の界面活性剤組成物を調整する際に用いられる量は、30～80 重量%であり、好ましくは 40～70 重量%である。30 重量%未満だと動的表面張力が上昇し、高速印刷時のハジキ発生の原因

50

リオキシアルキレンアルキルエーテル(ノイゲン E T-116B (第一工業製薬社製商品名)) 45部を徐々に投入混合し、2時間連続攪拌後、室温まで冷却した。冷却後、200メッシュ濾布にて濾過し、界面活性剤組成物(以下、これをM1という)を得た。

【0031】さらに、組成物M1の0.1部を精製水100部に加え、マグネチックスタラーにて攪拌し、0.1%水溶液とし、これを用いて水溶液の外観、接触角、動的表面張力、静的表面張力を測定した。その結果を表2に示す。

【0032】また、界面活性剤組成物を用いて下記の配合処方によりインキ及び紙コート剤を作成し、インキ配合物の場合は、印字濃度、ドット径、印字画像の解像度、インキ吸収性を測定し、その結果を表3に、紙コート剤の場合は、ハジキ、起泡性を測定し、その結果を同じく表3に示した。

【0033】〈インキ配合〉染料(ダイレクトブラック19)5部を純水70部にプロベラ式攪拌機で攪拌しながら徐々に添加した後、界面活性剤組成物M1を1部、ポリエチレングリコールを10部、グリセリンを15部添加し、1時間攪拌した後、インキ配合物(以下これをイー1という)を得た。

【0034】〈紙コート剤配合〉紙コート剤用エマルジョン(口信化学社製、商品名ビニプラン2750)100部に対し界面活性剤組成物M1を1部添加し、プロベラ式攪拌機で30分間攪拌した後、紙コート剤配合物(以下これをコー1という)を得た。なお、各特性の測定は下記のようにして行った。

【0035】《界面活性剤組成物水溶液の評価》

1) 水溶液の外観

上記水溶液の外観及び不溶解物の有無の確認を行った。

○：水溶液が透明で、不溶解物が認められない。

△：水溶液が白濁しているが、不溶解物は認められない。

×：一部不溶解物が認められる。

××：ほとんど溶解せず。

2) 接触角

界面活性剤組成物の0.1%水溶液を、協和界面科学社製接触角計CA-D型を用いて、滴下30秒後の接触角を測定した。

3) 動的表面張力

KRUS社製パブルプレッシャー型動的表面張力計クルスBP-2を用いて、界面活性剤組成物の0.1%水溶液の1Hz及び10Hzの動的表面張力を測定した。

4) 静的表面張力

界面活性剤組成物の0.1%水溶液を協和界面科学社製表面張力計ESB-V型を用いて、静的な表面張力を測定した。

【0036】《インキ配合物の評価》

1) 印字濃度

キャノンプリンターBJC455Jで黒インキを用い印字したドットに関し、サクラマイクロデンスリトメーターPDM-5型(サクラ製機社製)でドットの濃度を測定した。

2) ドット径

キャノンプリンターBJC455Jで黒インキを用い印字し、100倍に拡大しドット径を測定した。

3) 印字画像の解像度

10 キャノンプリンターBJC455Jでブラック(B)、マゼンタ(M)、シアン(C)、イエロー(Y)をベタ印刷し、マクベス濃度計RD-918型(マクベス社製)で測定した。

4) インキ吸収性

キャノンプリンターBJC455Jでブラック、マゼンタ、シアン、イエローを同時に同一場所に噴射し、1秒後に紙押さえ板でこすり、インキによる汚れを測定した。

○：白色部分に汚れないもの

20 △：微かに汚れるもの

×：汚れがひどいもの

【0037】《紙コート剤の評価》

1) ハジキ

日商クラビア社製印刷適正試験機(GRAVO-PRO OF)にて、紙コート剤を50m/minの塗工速度で塗工し、印刷面のハジキなどを目視にて確認した。

○：ハジキ及びピンホールが認められない。

△：一部ハジキ及びピンホールが認められる。

×：ハジキ及びピンホールが多く認められる。

30 2) 起泡性

紙コート剤をコート剤/水=1/2の比率で希釈し、サンプルとした。このサンプル20mlを100mlメスシリンダーに入れ、180回転/分のシェーカーで1分間振とうし、振とう終了5分後の泡のml数を測定した。

【0038】[実施例2～5、比較例1～7]実施例1と同様にして表1に示される配合物の種類及び配合量

(%)で攪拌混合し、界面活性剤組成物(M2～M11)を得た。なお、実施例1については、配合物の配合量を%で再記した。

40

【0039】実施例1と同様にして0.1%水溶液を作り、同様にして水溶液の評価を行って、その結果を表2に示し、さらに、実施例1と同様にしてインキ及び紙コート剤を作成し、同様にしてインキ配合物及び紙コート剤の評価を行って、その結果を表3に示した。また、同体のものについては、50℃に加温し、成分を混合した。

【0040】

【表1】

	実施例					比較例					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
界面活性剤組成物	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11
(配合物配合量%)											
〈成分A〉											
S-82		60							50		
S-104	55		55			90				50	45
S-440							60				
S-465				75					20		
DF-110					30			15			
〈成分B〉											
NP-1	45		35			10		70			
NP-2		20									
NP-3				25							
NP-4					65						
NP-5							35				
NP-6									30		
NP-7										40	
NP-8											45
〈成分C〉											
エチレングリコール			5							10	10
プロピレングリコール		15			5			15			
ポリエチレングリコール							5				
グリセリン		5									
水			5								

【0041】〈成分A〉

S-82：サーフィノール82（エアプロダクツ社製商品名、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール）

S-104：サーフィノール104（エアプロダクツ社製商品名、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール）

S-440：サーフィノール440（エアプロダクツ社製商品名、サーフィノール104のエトキシ化体、エチレンオキサイド付加モル数3.5）

S-465：サーフィノール465（エアプロダクツ社製商品名、サーフィノール104のエトキシ化体、エチレンオキサイド付加モル数10）

DF-110：サーフィノールDF-110（エアプロダクツ社製商品名、2，5，8，11-テトラメチル-6-ドデシン-5，8-ジオール）

【0042】〈成分B〉

NP-1：ノイゲンET-116B（第一工業製薬社製商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_y\text{H}$ 、R：炭素数12、14のアルキル、 $w=7$ 、 $x=4.5$ 、HLB12.0）

NP-2：ノイゲンDL-0415（第一工業製薬社製

商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_y(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_z\text{H}$ 、R：炭素数12、13のアルキル、 $w+y=15$ 、 $x+z=4$ 、HLB15.0）

NP-3：ノイゲンET-106A（第一工業製薬社製商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_y\text{H}$ 、R：炭素数12、14のアルキル、 $w=5$ 、 $x=3.5$ 、HLB10.9）

NP-4：エマルゲン1108（花王社製商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{H}$ 、R：炭素数11のアルキル、 $w=8$ 、HLB13.4）

NP-5：ラミゲンET-70（第一工業製薬社製商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{H}$ 、R：炭素数12～33のアルキル、 $w=15$ 、HLB14.0）

NP-6：ノイゲンYX-400（第一工業製薬社製商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{H}$ 、R：炭素数12のアルキル、 $w=40$ 、HLB18.1）

NP-7：ノイゲンDH-0300（第一工業製薬社製商品名、 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{H}$ 、R：炭素数14のアルキル、 $w=2$ 、HLB4.0）

NP-8：ノイゲンEA-160（第一工業製薬社製商品名、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_8\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{H}$ 、 $w=16$ 、8、HLB15.4）

【0043】

* * 【表2】

	実施例					比較例						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
界面活性剤組成物	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	市販品 (M-12)
水溶液外観	○	○	○	○	○	×	△	○	×	×	○	○
接触角(度)	29.7	29.8	30.9	36.9	33.6	49.8	78.8	47.5	51.3	—	32.0	27.1
動的表面張力(mN/m)												
1Hz	28.3	38.7	29.6	29.2	37.3	39.5	43.3	41.0	54.3	—	33.7	28.7
10Hz	33.6	43.3	33.5	34.6	45.8	63.1	51.2	59.9	68.9	—	73.8	52.7
静的表面張力(mN/m)	27.9	28.3	29.5	27.9	25.1	37.3	41.2	39.5	53.1	—	31.8	27.5

市販品：ダブロー77（エレメンティス・ジャパン社製商品名、サクシネート系界面活性剤）

【0044】

※ ※ 【表3】

	実施例					比較例						
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7
インキ配合 No.	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8	I-9	I-10	I-11	I-12
印字濃度	1.01	1.03	1.04	0.99	1.03	0.84	0.81	0.79	0.89	—	0.77	1.03
ドット径	236	233	246	228	230	270	288	283	276	—	273	271
印字画像の解像度												
(B)	1.31	1.41	1.41	1.39	1.43	1.13	1.17	1.26	1.19	—	1.40	1.11
(M)	1.48	1.46	1.53	1.49	1.51	1.33	1.38	1.13	1.11	—	1.43	1.18
(C)	1.82	1.87	1.87	1.88	1.86	1.14	1.24	1.10	1.19	—	1.79	1.21
(Y)	1.43	1.47	1.49	1.46	1.45	1.37	1.17	1.13	1.21	—	1.46	1.35
インキ吸収性	○	○	○	○	○	×	×	△	×	—	×	×
紙コート剤 No.	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7	J-8	J-9	J-10	J-11	J-12
ハジキ	○	○	○	○	○	×	×	×	×	—	○	○
起泡性(ml)	3	2	1	3	1	10	23	35	10	—	3	46

【0045】

30★性を発揮し、高速印刷及び高速塗工にも対応でき、しかも環境問題にも適合した優れた界面活性剤組成物である。この特性により、本発明の水溶性界面活性剤は実用的に極めて有利である。

【発明の効果】本発明の水溶性界面活性剤組成物は、滴下直後の接触角が低く、動的表面張力も低いため、インクなどに添加した際、基材への濡れ性、浸透性及び消泡★

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// B01F 17/42

識別記号

FI
B41J 3/04

テーマコード(参考)

101Y 4L055

F ターム(参考) 2C056 FC01
4D011 CB02 CB06
4D077 AA05 AA08 AB05 AC05 BA04
DC02 DC24Y DD32Y DE02Y
DE08Y
4J038 EA011 JA20 JA27 KA09
MA08 MA10 NA06
4J039 AE07 BC09 BC13 BC14 BE02
BE16 BE22 BE28 CA03 EA48
4L055 AG34 AG88 AH29 AH35 AJ04
BE07 EA32 FA30 GA19